PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-212717

(43)Date of publication of application: 02.08.2000

(51)Int.CI.

C23C 4/04

F02F 1/00

(21)Application number: 2000-010617

(71)Applicant: SULZER METOCO AG

(22)Date of filing:

19.01.2000

(72)Inventor: BARBEZAT GERARD

(30)Priority

Priority number: 99 91

Priority date : 19.01.1999

Priority country: CH

99 245

09.02.1999

CH

(54) COATING FOR SLIDING SURFACE OF CYLINDER OF COMBUSTION ENGINE, AND METHOD FOR PROVIDING THE COATING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an iron (II) coating applied by the plasma thermal spraying operation on a substrate which functions as a cylinder sliding surface of an engine block of a combustion engine, and a method for applying the coating.

SOLUTION: An iron (II) coating applied by the plasma thermal spraying operation on a substrate which functions as a cylinder sliding surface of an engine block of a combustion engine has 1-4 wt.% bonding oxygen. The coating is applied by feeding air to a plasma device, etc., and performing the plasma thermal spraying operation with a coating powder and air at the rate of 200-1000 standard liter per minute at the same time.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

30.11.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted

registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

2005-03481

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of 28.02.2005

rejection]

[Date of extinction of right]

JP2000-212717

[0007]

[Embodiments of the Invention]

The invention is accomplished based on the fining that a microstructure is formed by specially controlled reaction of oxygen and a powder to be used for coating during plasma spraying operation, that is, the microstructure has excellent properties in terms of machining, processing, and tripology. Particularly, tendency to the friction coefficient and scuffing, that is, the starting of adhesion wear, is drastically lessened. [0006]

As described, the coating of the invention formed by plasma spraying contains 1 to 4% by weight of bonding oxygen. A substrate particularly suitable to be coated with such coating may include a cylinder bore of a cylinder block of a combustion engine made of aluminum, magnesium alloy, or cast iron; and an inner wall of a sleeve to be inserted in a cylinder block of a combustion engine made of cast iron, aluminum or magnesium alloy.

[0010]

Secondarily, the invention relates to a method for forming a ferrous coating on a substrate functioning as a cylinder sliding face of an engine block of a combustion engine. The method of the invention is a method using a plasma spraying apparatus and a coating powder for spraying the coating powder on the sliding face of a cylinder by the plasma spraying apparatus, involving a step of supplying air to the plasma spraying apparatus and spraying the coating powder and simultaneously air at a rate of 200 to 1000 normalized liter per one minute to a substrate: or supplying

oxygen-containing gas to the plasma spraying apparatus and spraying the coating powder and simultaneously the oxygen-containing gas at a rate of 200 to 1000 normalized liter per one minute to a substrate: or supplying oxygen to the plasma spraying apparatus and spraying the coating powder and simultaneously the oxygen at a rate of 40 to 200 normalized liter per one minute to a substrate.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-212717 (P2000-212717A)

(43)公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51) Int.Cl.7

識別記号

FΙ

テーマコート*(参考)

C 2 3 C 4/04

F02F 1/00 C 2 3 C 4/04

F02F 1/00 D

審査請求 未請求 請求項の数21 〇L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願2000-10617(P2000-10617)

(22)出願日

平成12年1月19日(2000.1.19)

(31)優先権主張番号 19990091/99

(32)優先日

平成11年1月19日(1999.1.19)

(33)優先権主張国

スイス (CH) (31)優先権主張番号 19990245/99

(32)優先日

平成11年2月9日(1999.2.9)

(33)優先権主張国

スイス (CH)

(71)出顧人 598095525

スルツァー メトコ アーゲー SULZER METOCO AG

スイス国 5610 ヴォーレン リガッケル

シュトラーセ 16

(72)発明者 ヘラルト バーペザット

スイス国 8152 オプフィコン リートグ

ラペンシュトラーセ 62

(74)代理人 100059258

弁理士 杉村 暁秀 (外2名)

(54) 【発明の名称】 燃焼機関のシリンダーの摺動面用コーティング及びかかるコーティングを設ける方法

(57)【要約】

【課題】 燃焼機関のエンジンブロックのシリンダー摺 動面として機能する基板に、ブラズマ溶射操作により設 けられる第1鉄コーティング及びかかるコーティングを 設ける方法を提供する。

【解決手段】 燃焼機関のエンジンブロックのシリンダ - 摺動面として機能する基板に、プラズマ溶射操作によ り設けられる第1鉄コーティングは、1~4重量%の含 量の結合酸素を有する。かかるコーティングは、例えば プラズマ装置に空気を供給して、前記基板上に前記コー ティング粉末と前記空気を同時に1分あたり200~1 000標準リットルの量でプラズマ溶射することにより 設けられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃焼機関のエンジンブロックのシリンダ 一摺動面として機能する基板に、プラズマ溶射操作によ り設けられる第1鉄コーティングにおいて、前記コーテ ィングは、1~4重量%の含量の結合酸素を有すること を特徴とする第1鉄コーティング。

1

【請求項2】 前記結合酸素は、鉄と一緒に組み合わさ れて、FeO及びFe。O。結晶を形成することを特徴 とする請求項1記載の第1鉄コーティング。

【請求項3】 Fe₂O₃の含量は0.2重量%以下で 10 C=0.4~1.5重量% あることを特徴とする請求項2記載の第1鉄コーティン **グ。**

【請求項4】 コーティングが設けられる前記基板は、 マグネシウム合金、アルミニウム合金又は鋳鉄からなる エンジンブロックそのものより構成されることを特徴と する請求項1記載の第1鉄コーティング。

【請求項5】 コーティングが設けられる前記基板は、 鋳鉄からなるシリンダースリーブにより構成され、マグ ネシウム合金又はアルミニウム合金からなるエンジンブ ロック中に挿入されるように適応されることを特徴とす 20 Cr = 11~18重量% る請求項1記載の第1鉄コーティング。

【請求項6】 鋳鉄は、圧粉化されたグラファイトとブ レンドされることを特徴とする請求項4又は5記載の第 1鉄コーティング。

【請求項7】 鋳鉄は、ねずみ鋳鉄からなることを特徴 とする請求項4又は5記載の第1鉄コーティング。

【請求項8】 プラズマ溶射装置を準備し、設けられる べきコーティングの原材料を構成するコーティング粉末 を用意して、シリンダーの摺動面上にプラズマ溶射装置 により該コーティング粉末を溶射する工程を含む、燃焼 30 Mo=0.1~5重量% 機関のエンジンブロックのシリンダー摺動面として機能 する基板に第1鉄のコーティングを設ける方法におい

前記プラズマ溶射装置に空気を供給して、前記基板上に 前記コーティング粉末と前記空気を同時に1分あたり2 00~1000標準リットルの量で溶射する工程、又 は、

前記プラズマ溶射装置に酸素含有ガスを供給して、前記 基板上に前記コーティング粉末と前記酸素含有ガスを同 時に1分あたり40~200標準リットル酸素の量で溶 射する工程、又は、

前記プラズマ溶射装置に酸素を供給して、前記基板上に 前記コーティング粉末と前記酸素を同時に1分あたり4 0~200標準リットルの量で溶射する工程の3工程か ら1つの工程を実施することを特徴とする第1鉄のコー ティングを設ける方法。

【請求項9】 シリンダースリーブやシリンダーボアの 内部のガス流の速度はそれぞれ、前記溶射工程の間、7 ~12m/sであることを特徴とする請求項8記載の方 法。

【請求項10】 ガス噴霧される粉末は、前記基板にプ ラズマ溶射され、前記粉末は、次の組成:

C=0.4~1.5重量%

Cr=0.2~2.5重量%

 $Mn = 0.02 \sim 3$ 重量%

Fe=100重量%になるまでの残余

を有することを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項11】 ガス噴霧される粉末は、前記基板にブ ラズマ溶射され、前記粉末は、次の組成:

Cr=0.2~2.5重量%

 $Mn = 0.02 \sim 3 重量%$

S=0.01~0.2重量%

P=0.01~0.1重量%

Fe=100重量%になるまでの残余

を有することを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項12】 ガス噴霧される粉末は、前記基板にプ ラズマ溶射され、前記粉末は、次の組成:

C=0.1~0.8重量%

Mn=0.1~1.5重量%

Mo=0.1~5重量%

Fe=100重量%になるまでの残余

を有することを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項13】 ガス噴霧される粉末は、前記基板にブ ラズマ溶射され、前記粉末は、次の組成:

C=0.1~0.8重量%

Cr=11~18重量%

Mn=0.1~1.5重量%

S=0.01~0.2重量%

P=0.01~0.1重量%

Fe=100重量%になるまでの残余

を有することを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項14】 コーティング中のFeO及びFe。O ■ の量は、粉末粒子のサイズ分布によりコントロール されることを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項15】 粉末の粒子のサイズは、5~25 μm の範囲であることを特徴とする請求項14記載の方法。 【請求項16】 粉末の粒子のサイズは、10~40μ mの範囲であることを特徴とする請求項14記載の方 法。

【請求項17】 粉末の粒子のサイズは、15~60μ mの範囲であることを特徴とする請求項14記載の方 法。

【請求項18】 アルゴン又は窒素によりガス噴霧され たコーティング粉末を用いることを特徴とする請求項8 記載の方法。

【請求項19】 減摩酸化物セラミックを添加すること 50 により修飾されたコーティング粉末を用いることを特徴

3

とする請求項8記載の方法。

【請求項20】 コーティング粉末中の前記酸化物セラミックの含量は、 $5\sim50$ 重量%であることを特徴とする請求項19記載の第1鉄のコーティングを設ける方法。

【請求項21】 前記酸化物セラミックは、 TiO_2 合金系又は $Al_2O_3TiO_2$ 合金系、及び/又は $Al_2O_3ZrO_2$ 合金系からなるととを特徴とする請求項19記載の方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、燃焼機関のエンジンブロックのシリンダー摺動面として機能する基体に、プラズマ溶射操作により設けられる第1鉄コーティングに関する。更に、本発明は、燃焼機関のエンジンブロックのシリンダー摺動面として機能する基板に、第1鉄のコーティングを設ける方法に関する。

[0002]

【従来の技術】従来においては、アルミニウム又はマグネシウム合金からなる燃焼機関のエンジンブロックのシ 20 リンダーの摺動面に用いる従来から使用されている材料は、ねずみ鋳鉄又は圧粉化された(compacted)グラファイトとブレンドされた鋳鉄からなる。これにより、かかる鋳鉄からなるシリンダースリーブは、これらの燃焼機関のエンジンブロックにプレスされるか又は鋳造(cast)される。

【0003】しかし、かかるシリンダースリーブを設けることにより、一方ではエンジンブロックのサイズ及び重量は、ネガティブな意味において影響を及ぼされる。他方、鋳鉄からなるシリンダースリーブと軽金属合金からなるエンジンブロックとの間の不都合な又は悪い関係は、考慮されなければならない。他に、亜鉛めっき法により設けられたコーティングも使用することができる。しかし、かかるコーティングを設けることは、高価であり、更に、かかるコーティングは、硫酸及びギ酸の影響を受けて腐食する。

【0004】また、通常、プラズマ溶射操作によりボア (bore) にコーティングを設けることは、従来より公知 である。従って、多様な金属材料を基板に適用することができる。コーティングをプラズマ溶射操作により設けた後、更に該ボアはダイアモンドホーニングにより加工されて、所望する最終直径に到達し、また所望する形態 (topography) を備える。それぞれ加工される (process) か機械加工される (machine) コーティングの能力及び摩擦特性は、特定のコーティングの物理特性及びマイクロ構造に高く依存する。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、プラズマ溶射操作により設けられる、燃焼機関のエンジンシリンダーブロックの摺動面用の第1鉄コーティングの機械加工

(maching)及び加工(processing)並びに摩擦特性を改良することを目的とする。

[0006]

【課題を解決するための手段】上記目的及び他の目的を実現するために、本発明は、まず最初に、燃焼機関のエンジンブロックのシリンダー摺動面として機能する基板に、ブラズマ溶射操作により設けられる第1鉄コーティングを提供し、これにより該コーティングは、1~4重量%の含量の結合酸素を有する。

10 [[0 0 0 7]

である。

は、約2分の1減少する。

【発明の実施の形態】本発明は、ブラズマ溶射操作の間、酸素とコーティング用に用いられる粉末の、特別に制御された反応によりマイクロ構造が形成されるととができるという知見に基づいてなされたもので、即ち、マイクロ構造は、機械加工及び加工並びにトリボロシーにそれぞれ関する限り、優れた特性を有する。特に、摩擦係数及びスカフィングに対する傾向、即ち接着摩耗の開始が、劇的に減少する。

【0008】前記したように、プラズマ溶射により設けられる本発明のコーティングは、1~4重量%の含量の結合酸素を有する。かかるコーティングを設けるための基板として、特に適切なものは、

・アルミニウム若しくはマグネシウム合金又は鋳鉄からなる燃焼機関のシリンダーブロックのシリンダーボア; ・鋳鉄からなり、アルミニウム若しくはマグネシウム合金からなる燃焼機関のシリンダーブロックに挿入されるスリーブの内壁

【0009】好適例においては、結合される酸素は、鉄30 と一緒に組み合わされて、コーティング中FeO及びFesO4結晶を形成する。これにより、Fe2Osの含量は0.2重量%以下であることが好ましい。形成される酸化物の量は、空気と窒素又は酸素とを混合することによって更に制御されることができる。空気を純酸素に置き換える場合には、コーティング中の結合酸素の含量

【0010】第2に、本発明は更に、燃焼機関のエンジンブロックのシリンダー摺動面として機能する基板に第1鉄のコーティングを設ける方法に関するものである。本発明の方法は、プラズマ溶射装置を準備し、設けられるコーティングの原材料を構成するコーティング粉末を用意し、シリンダーの摺動面上にプラズマ溶射装置により該コーティング粉末を溶射する方法であって、

・プラズマ溶射装置に空気を供給して、基板上にコーティング粉末と空気を同時に1分あたり200~1000 標準(normalized)リットルの量で溶射する工程:又は、・プラズマ溶射装置に酸素含有ガスを供給し、基板上にコーティング粉末と酸素含有ガスを同時に1分あたり200~1000標準リットルの量で溶射する工程;又

50 は、

・プラズマ溶射装置に酸素を供給して、基板上にコーテ ィング粉末と酸素を同時に1分あたり40~200標準 リットルの量で溶射する工程

のいずれかを含む。

【0011】"1分あたりの標準(normalized)リット ル"とは、1バール(=10⁵ Pa)の大気圧及び20 °Cの温度での1分あたりのリットルを意味するものであ る。好ましくは、スリーブ若しくはシリンダーボアの内 部のガス流の速度は、プラズマ溶射操作の間、7~12 m/sである。

【0012】好適例においては、ガス噴霧された粉末 は、基板にプラズマ溶射され、ここで該粉末は次の組 成:

C= 0.4~1.5重量%

Cr=0.2~2.5重量%

 $Mn = 0.02 \sim 3 重量%$

P = 所望の場合には0.01~0.1重量%

S =所望の場合には0.01~0.2重量%

Fe=100重量%になるまでの残余 を有する。

【0013】他の好適例においては、ガス噴霧された粉 末は、基板にプラズマ溶射され、ここで該粉末は次の組

C= 0.1~0.8重量%

Cr=11~18重量%

Mn=0.1~1.5重量%

Mo=0.1~5重量%

S = 所望の場合には0.01~0.2重量%

P = 所望の場合には0.01~0.1重量%

Fe=100重量%になるまでの残余 を有する。

[0014] コーティング中のFeO及びFe 。○4の量は、粉末中の粒子サイズ分布により、影響を 及ぼされる。実現されるコーティングに応じて、粉末の 粒子サイズは5~25μmの範囲、10~40μmの範 囲、もしくは15~60μmの範囲とすることができ る。粒子サイズは、光学顕微鏡若しくは電子顕微鏡によ り、特に走査顕微鏡により、またはレーザー回析法MI CROTRACにしたがって測定することができる。

【0015】好ましくは、アルゴン若しくは窒素により ガス噴霧されたコーティング粉末を使用する。

【0016】コーティング粉末が、減摩酸化物セラミッ クとブレンドされて使用される場合に、最良の結果を得 ることができる。好ましくは、酸化物セラミックは、T iO2 又はAl2 Os TiO2 及び/又はAl2 Os Z r ○2 合金系からなる。コーティング粉末中の酸化物セ ラミックの割合は、5~50重量%とすることができ

【0017】最適な粒子サイズは、設けられるべきコー

られるべき基板の機械的挙動に応じて選定されるべきで

あることに注目すべきである。 【0018】実施例

本発明を次の実施例により説明する。

実施例1

コーティング粉末を、プラズマトロンにより燃焼機関の シリンダースリーブの摺動面に設けた。当該コーティン グ粉末は、次の組成を有していた:

C=1.1重量%

10 С r = 1.5重量%

Mn=1.5重量%

Fe=100重量%になるまでの残余

【0019】適切には、当該コーティング粉末には、さ らにS及びPを少量含むこともできる(即ち、0.01 ~0.2重量%)。

【0020】当該コーティング粉末の粒子サイズは、5 ~25 µmであった。この粉末は、ガス噴霧法により製 造される。コーティングを設ける操作の間のガス流の速 度は、10m/sであり、コーティングの冷却かつ粉末 20 の反応のためにプラズマトロンに供給される空気の量 は、500NLPM(1分あたりの標準リットル)であ った。このことは、約100NLPM純酸素に対応す る。かかる量の空気は、例えば米国特許第551918 3号に記載されているように、公知のプラズマトロンの ボディーを介して供給される。

【0021】実施された実験の結果は、設けられたコー ティング中の酸素の含量が3重量%の範囲であることを 示した。X線により実施されたマクロ構造分析により、 酸素は化学量論式FeO及びFe。〇。に従って結合さ 30 れている。さらに、この分析により、Fe。O。の存在 は、検出できる限界以下であることが示された。

【0022】コーティングを設けた後、シリンダースリ ーブを更にダイアモンドホーニングにより加工した。か かるシリンダースリーブを備えた燃焼機関のエンジンを 用いた実験では、ピストンリングとシリンダースリーブ との間の摩擦係数が、ねずみ鋳鉄からなる従来のシリン ダースリーブに比較して、著しく減少することが明確に 確認された。

【0023】実施例2

40 粒子サイズが $10\sim45\mu$ mである以外は、前記した実 施例1と同様の組成を有する粉末を用いた。更に、全て の他の条件は、実施例1に記載されたものと同一であ る。これにより、設けられたコーティング中の結合酸素 の含量は、2重量%の範囲であることを見出した。当該 コーティングの他の分析結果は、実施例1に関して説明 したと同様であった。

【0024】コーティングを設けた後、シリンダースリ ーブを更にダイアモンドホーニングにより加工した。か かるシリンダースリーブを備えた燃焼機関のエンジンに ティングの減摩特性に応じて、更にコーティングが設け 50 よる実験では、ピストンリングとシリンダースリーブと

の間の摩擦係数が、ねずみ鋳鉄からなる従来のシリンダ ースリーブに比較して、著しく減少し、これにより、摩 擦係数は結合酸素の量と関係があることが明確に確認さ れた。

【0025】実施例3

亜硫酸(sulphurous)燃料又はメタノールで動作される燃 焼機関に使用されるシリンダースリーブは、次の組成:

C = 0.4重量%

Cr=13.0重量%

Mn=1.5重量%

Mo=2. 0重量%

Fe=100重量%になるまでの残余

を有する粉末を用いて、実施例1 に記載したと同様の条 件下でコートされた。所定条件での露点以下の温度でエ ンジンが動作される場合に、かかるエンジンは腐食され

【0026】適切には、当該コーティング粉末には、更 にS及びPを少量含むこともできる(即ち、0.01~ 0.2重量%)。

【0027】当該コーティング粉末の粒子のサイズは1 $0 \sim 45 \mu \text{ m}$ σ δ δ δ δ

【0028】かかるコーティングを用いて試験を行った 結果、実施例1及び2で説明したのとほぼ同様の望まし い結果を得ることができた。

【0029】実施例4

コーティング粉末にセラミック合金粉末を30重量%添 加した以外は、実施例2に記載したのと同様の方法を実 施した。該セラミック合金粉末は60重量%のAl2O 3 と40重量%のTiO2組成を有する。かかる粉末を 用いて調製したコーティングは、 $5\sim22\mu$ mのサイズ を有するセラミック粒子を含有することにより機械的に 強化される。

【0030】実施例5

80重量%のAl₂O₃と20重量%のTiO₂組成を 有するセラミック合金粉末を、コーティング粉末に30 重量%添加した以外は、実施例4に記載したのと同様の 方法を実施した。かかる粉末を用いて調製したコーティ ングは、5~22μmのサイズを有するセラミック粒子 を含有することにより機械的に強化される。

【0031】図1は、コーティング粉末の粒子サイズと 摩擦係数の減少との関係、並びにコーティング粉末の粒 子サイズと機械的特性、特にコーティングの接着強度と の関係を示す図である。図1から、一方では摩擦係数は

粒子サイズが増大する場合、徐々に減少することがわか る。他方、接着強度は、粒子サイズが増加するに従っ て、徐々に減少することがわかる。両者を考慮すると、 粒子サイズは25~30μmの範囲であることができ、 これにより、結局約45~50MPaとなる接着強度 は、ほとんどの場合において十分であり、一方摩擦係数 は、従来の コーティングと比較して、やはり約22~ 25%減少する。しかし、接着強度が第一に重要なもの であり、摩擦係数の減少が第二に重要なものである場合 10 には、より小さいサイズの粒子を有するコーティング粉 末を選択することもできる。代わりに、摩擦係数の減少 が第一に重要なものであり、コーティングの接着強度が それよりも重要度が低い場合には、より大きいサイズの 粒子を有するコーティング粉末を選択することもでき

8

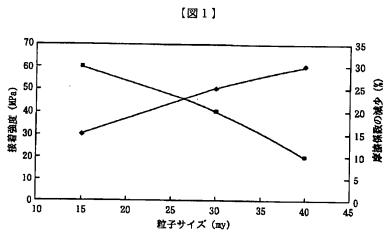
【0032】図2は、コーティング中の結合酸素の量と 摩擦係数の減少との関係、並びにコーティング中の結合 酸素の量と機械的特性、特にコーティングの接着強度と の関係を示す図である。図2から、一方ではコーティン 20 グ中の結合酸素の量が増加する場合、摩擦係数は徐々に 減少する。他方、コーティング中の結合酸素の量が増加 する場合、接着強度は徐々に減少する。 両者を考慮す ると、結合酸素の含量は2~2.5重量%の範囲である ことができ、これにより、結局約45~50MPaとな る接着強度は、ほとんどの場合において十分であり、-方摩擦係数は、従来のコーティングと比較して、やはり 約20~25%減少する。図1に関して説明したのと同 様に、接着強度が第一に重要なものであり、摩擦係数の 減少が第二に重要なものである場合には、コーティング 中の結合酸素の含量をより少なくすることができる。代 わりに、摩擦係数の減少が第一に重要なものであり、コ ーティングの接着強度がそれよりも重要度が低い場合に は、コーティング中の結合酸素の含量を高くするととが できる。

【図面の簡単な説明】

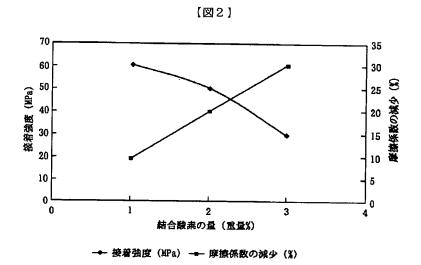
30

【図1】 図1は、コーティング粉末の粒子サイズと摩 擦係数の減少との関係、並びにコーティング粉末の粒子 サイズと機械的特性、特にコーティングの接着強度との 関係を示す図である。

【図2】 図2は、コーティング中の結合酸素の量と摩 擦係数の減少との関係、並びにコーティング中の結合酸 素の量と機械的特性、特にコーティングの接着強度との 関係を示す図である。



→ 接着強度 (MPa) --- 摩擦係数の減少 (%)



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成17年4月21日(2005.4.21)

【公開番号】特開2000-212717(P2000-212717A)

【公開日】平成12年8月2日(2000.8.2)

【出願番号】特願2000-10617(P2000-10617)

【国際特許分類第7版】

C 2 3 C 4/04

F 0 2 F 1/00

[FI]

٠.

C 2 3 C 4/04

F 0 2 F 1/00

D

【手続補正書】

【提出日】平成16年6月14日(2004.6.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

燃焼機関のエンジンプロックのシリンダー摺動面として機能する基板に、プラズマ溶射操作により設けられる第1鉄コーティングにおいて、前記コーティングは、1~4重量%の含量の結合酸素を有することを特徴とする第1鉄コーティング。

【請求項2】

前記結合酸素は、鉄と一緒に組み合わされて、FeO及びFe。O。結晶を形成することを特徴とする請求項1記載の第1鉄コーティング。

【請求項3】

Fe₂O₃の含量は0.2重量%以下であることを特徴とする請求項2記載の第1鉄コーティング。

【請求項4】

コーティングが設けられる前記基板は、マグネシウム合金、アルミニウム合金又は鋳鉄からなるエンジンブロックそのものより構成されることを特徴とする請求項1記載の第1 鉄コーティング。

【請求項5】

コーティングが設けられる前記基板は、鋳鉄からなるシリンダースリーブにより構成され、マグネシウム合金又はアルミニウム合金からなるエンジンブロック中に挿入されるように適応されることを特徴とする請求項1記載の第1鉄コーティング。

【請求項6】

鋳鉄は、圧粉化されたグラファイトとブレンドされることを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の第 1 鉄コーティング。

【請求項7】

鋳鉄は、ねずみ鋳鉄からなることを特徴とする請求項4又は5記載の第1鉄コーティング。

【請求項8】

プラズマ溶射装置を準備し、設けられるべきコーティングの原材料を構成するコーティング粉末を用意して、シリンダーの摺動面上にプラズマ溶射装置により該コーティング粉末を溶射する工程を含む、燃焼機関のエンジンブロックのシリンダー摺動面として機能す

る基板に第1鉄のコーティングを設ける方法において、

前記プラズマ溶射装置に空気を供給して、前記基板上に前記コーティング粉末と前記空気を同時に1分あたり200~1000標準リットルの量で溶射する工程、又は、

前記プラズマ溶射装置に酸素含有ガスを供給して、前記基板上に前記コーティング粉末 と前記酸素含有ガスを同時に1分あたり40~200標準リットル酸素の量で溶射する工程、又は、

前記プラズマ溶射装置に酸素を供給して、前記基板上に前記コーティング粉末と前記酸素を同時に1分あたり40~200標準リットルの量で溶射する工程

の3工程から1つの工程を実施することを特徴とする第1鉄のコーティングを設ける方法

【請求項9】

シリンダースリーブやシリンダーボアの内部のガス流の速度はそれぞれ、前記溶射工程の間、7~12m/sであることを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項10】

ガス噴霧される粉末は、前記基板にプラズマ溶射され、前記粉末は、次の組成:

C = 0. $4 \sim 1$. 5 重量%

 $Cr = 0.2 \sim 2.5$ 重量%

Fe=100重量%になるまでの残余

を有することを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項11】

ガス噴霧される粉末は、前記基板にプラズマ溶射され、前記粉末は、次の組成:

 $C = 0.4 \sim 1.5 \pm 4\%$

 $Cr = 0.2 \sim 2.5$ 重量%

 $Mn = 0.02 \sim 3$ 重量%

 $S = 0.01 \sim 0.2$ **L**

 $P = 0.01 \sim 0.1$ 重量%

Fe=100重量%になるまでの残余

を有することを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項12】

ガス噴霧される粉末は、前記基板にプラズマ溶射され、前記粉末は、次の組成:

 $C = 0.1 \sim 0.8$ 重量%

Cr=11~18重量%

 $M n = 0.1 \sim 1.5 \pm 8$

 $Mo=0.1 \sim 5$ 重量%

Fe=100重量%になるまでの残余

を有することを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項13】

ガス噴霧される粉末は、前記基板にプラズマ溶射され、前記粉末は、次の組成:

 $C = 0.1 \sim 0.8$ 重量%

 $Cr = 11 \sim 18$ 重量%

 $M n = 0.1 \sim 1.5 \pm 8$

 $Mo = 0.1 \sim 5 重量%$

 $S = 0.01 \sim 0.2$ 重量%

 $P = 0.01 \sim 0.1$ **1 1 1 1 1 1 1 1**

Fe=100重量%になるまでの残余

を有することを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項14】

コーティング中のFeO及びFe₃O₄ の量は、粉末粒子のサイズ分布によりコントロールされることを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項15】

粉末の粒子のサイズは、 $5\sim2.5~\mu$ mの範囲であることを特徴とする請求項1.4記載の方法。

【請求項16】

粉末の粒子のサイズは、 $10\sim40~\mu$ mの範囲であることを特徴とする請求項 14 記載の方法。

【請求項17】

粉末の粒子のサイズは、 $15\sim60~\mu$ mの範囲であることを特徴とする請求項14記載の方法。

【請求項18】

アルゴン又は窒素によりガス噴霧されたコーティング粉末を用いることを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項19】

減摩酸化物セラミックを添加することにより修飾されたコーティング粉末を用いること を特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項20】

コーティング粉末中の前記酸化物セラミックの含量は、5~50重量%であることを特徴とする請求項19記載の第1鉄のコーティングを設ける方法。

【請求項21】

前記酸化物セラミックは、TiO。合金系又はAI。O。TiO。合金系、及び/又はAI。O。ZrO。合金系からなることを特徴とする請求項19記載の方法。

【請求項22】

基板にプラズマ溶射されるコーティング粉末において、

前記粉末は、次の組成:

 $C = 0.4 \sim 1.5 重量%$

 $Cr = 0.2 \sim 2.5$ 重量%

 $M n = 0. 02 \sim 3 \pm 2\%$

Fe=100重量%になるまでの残余

を有することを特徴とするコーティング粉末。

【請求項23】

基板にプラズマ溶射されるコーティング粉末において、

前記粉末は、次の組成:

 $C = 0.4 \sim 1.5$ 重量%

 $Cr = 0.2 \sim 2.5$ 重量%

 $M n = 0.02 \sim 3$ 重量%

 $S = 0.01 \sim 0.2$ 重量%

 $P = 0. 01 \sim 0. 1$ **1 1 1 2 8**

Fe=100重量%になるまでの残余

を有することを特徴とするコーティング粉末。

【請求項24】

基板にプラズマ溶射されるコーティング粉末において、

前記粉末は、次の組成:

 $C = 0.1 \sim 0.8 \pm 8$

Cr=11~18重量%

 $Mn = 0.1 \sim 1.5 \pm 8$

 $Mo = 0.1 \sim 5$ 重量%

Fe=100重量%になるまでの残余

を有することを特徴とするコーティング粉末。

【請求項25】

基板にプラズマ溶射されるコーティング粉末において、

前記粉末は、次の組成:

C=0.1~0.8 重量%

Cr=11~18重量%

 $M n = 0.1 \sim 1.5$ 重量%

 $Mo = 0.1 \sim 5$ 重量%

 $S = 0.01 \sim 0.2$ 重量%

 $P = 0.01 \sim 0.1$ 重量%

Fe=100重量%になるまでの残余

を有することを特徴とするコーティング粉末。

【請求項26】

٠.

粉末の粒子のサイズは、 $5\sim25\mu$ mの範囲であることを特徴とする請求項 $22\sim25$ のいずれか一項記載のコーティング粉末。

【請求項27】

粉末の粒子のサイズは、10~40μmの範囲であることを特徴とする請求項22~25のいずれか一項記載のコーティング粉末。

【請求項28】

粉末の粒子のサイズは、15~60μmの範囲であることを特徴とする請求項22~25のいずれか一項記載のコーティング粉末。

【請求項29】

アルゴン又は窒素によりガス噴霧されることを特徴とする請求項22~28のいずれか 一項記載のコーティング粉末。

【請求項30】

減摩酸化物セラミックを添加することにより修飾されたことを特徴とする請求項22~29のいずれか一項記載のコーティング粉末。

【請求項31】

コーティング粉末中の前記酸化物セラミックの含量は、5~50重量%であることを特徴とする請求項30記載のコーティング粉末。

【請求項32】

前記酸化物セラミックは、TiO2合金系からなることを特徴とする請求項30記載のコーティング粉末。

【請求項33】

前記酸化物セラミックは、 $Al_2O_3TiO_2$ 合金系からなることを特徴とする請求項30記載のコーティング粉末。

【請求項34】

前記酸化物セラミックは、 $Al_2O_3ZrO_2$ 合金系からなることを特徴とする請求項30記載のコーティング粉末。

【請求項35】

前記酸化物セラミックは、 $Al_2O_3TiO_2$ 合金系及び $Al_2O_3ZrO_2$ 合金系からなることを特徴とする請求項 30記載のコーティング粉末。

【請求項36】

請求項22~35のいずれか一項に記載の粉末の、基板にプラズマ溶射されるコーティング粉末としての使用方法。